

0721771-1

На правах рукописи

КАТАЕВА ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА

**СТРУКТУРА И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В
ФОСФОР- И СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ИХ
КОМПЛЕКСАХ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПО ДАННЫМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

**НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ**



0000075515

Казань 2001

Работа выполнена в Институте органической и физической химии
имени А.Е. Арбузова Казанского научного центра
Российской академии наук

Официальные оппоненты:

член-корр. РАН, доктор химических наук,
профессор **М.Ю. Антипин**
доктор химических наук, профессор
Э.А. Ишмаева
доктор химических наук, профессор
П.А. Гуревич

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится 26 июня 2001 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Казанском государственном университете (420008, Казань 8, ул. Кремлевская, 18, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Казанского государственного университета.

Отзывы на диссертацию просим присылать по адресу 420008,
г.Казань, ул. Кремлевская, 18, Научная часть КГУ.

Автореферат диссертации разослан "23" мая 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета
доктор химических наук, профессор

 И.В. Коновалова

0721771-1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

ИЗРЕЧЕНО
2008 г.

Актуальность проблемы. Многие свойства органических соединений определяются различными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, которые могут быть сильными или слабыми. Сильные ковалентные и координационные связи, энергия которых может достигать 100 ккал/моль и выше, объединяют атомы в молекулы, а слабые невалентные взаимодействия во многом определяют их форму, или конформацию, а их энергия редко превышает 10 ккал/моль.

Несмотря на это, слабые невалентные взаимодействия играют важную роль в химических реакциях при формировании переходных состояний, в процессах молекулярного распознавания, в протекании и регулировании биохимических процессов, связанных с жизнедеятельностью организмов. Специфичность и эффективность этих процессов достигается благодаря сочетанию слабых невалентных взаимодействий различного типа.

Кроме того невалентные взаимодействия определяют многие физические свойства органических соединений: их термодинамическую устойчивость, физические константы, оптические, электрические свойства и др.

Результатом слабых межмолекулярных невалентных взаимодействий является и само существование конденсированной фазы вещества и, в частности, кристаллов.

Эти обстоятельства делают актуальным изучение природы слабых невалентных взаимодействий, что представляет собой сложную структурную и химическую задачу. Современная квантовая химия рассматривает различные составляющие полной энергии взаимодействия: электростатические взаимодействия (заряд-заряд, заряд-диполь, заряд – квадруполь, диполь-диполь, диполь-квадруполь), поляризационные взаимодействия (индукционные и дисперсионные), обменное отталкивание, перенос заряда (делокализационные взаимодействия). При этом считается, что природа внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий одинакова.

Важным критерием взаимодействия между атомами является расстояние между ними и структура молекул в целом, особенно отклонения геометрических параметров от “идеальных” значений, что делает перспективными рентгеноструктурные исследования строения молекул в кристалле и статистический подход с использованием Кембриджского банка структурных

данных (КБСД), поскольку рентгеноструктурный анализ – это наиболее объективный в настоящее время метод прямого определения структуры химических соединений в кристалле.

С развитием рентгеноструктурного анализа, увеличением точности определения геометрии молекул в кристаллах и созданием КБСД появился повышенный интерес к структурам, в которых расстояния между ковалентно не связанными атомами были укорочены по сравнению с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов. Взаимодействия, приводящие к появлению таких коротких контактов, могут быть самыми различными, что является одной из причин отсутствия единой терминологии для обозначения этого явления. Используются термины: невалентные взаимодействия, специфические взаимодействия, нековалентные взаимодействия,^{1,2} вторичные связи,^{3,4} взаимодействия замкнутых электронных оболочек.⁵ В данной работе в основном будет использоваться термин «короткие контакты», который характеризует только геометрию молекулы и не несет информации в отношении природы укороченного расстояния между атомами.

Самыми распространенными и хорошо изученными невалентными взаимодействиями являются водородная связь и стэкинг-взаимодействия. Два обзора^{4,5} посвящены в основном анализу вторичных связей в металлоорганических соединениях.

Менее изучены невалентные взаимодействия с участием гетероатомов, таких как кислород, азот, сера, фосфор, селен, способных участвовать в слабых невалентных взаимодействиях и как доноры, и как акцепторы, а также образовывать сильные донорно-акцепторные связи как между собой, так и с металлами. Особый интерес представляет исследования взаимодействий с участием атомов третьего периода – фосфора и серы, имеющих не только неподеленные электронные пары, но и вакантные орбитали, обладающих лабильными и легко поляризуемыми электронными оболочками и способных иметь различную валентность и координацию. Кроме того особую актуальность исследованию невалентных взаимодействий с участием фосфора и серы придает

¹ Müller-Dehlefs K., Hobza P. Chem. Rev., 2000, V. 100, P. 143.

² Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. Успехи химии, 1989, Т. 58, вып. 5, С. 713.

³ Alcoc N. W. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1972, Vol. 15, P. 1.

⁴ Кузьмина Л. Г. Координационная химия, 1999, Т. 25, № 9, С. 643.

⁵ Pyykkö P. Chem. Rev., 1997, V. 97, P. 597.

распространенность фосфор и серосодержащих соединений в биологических системах.

С другой стороны не менее актуальной задачей является исследование сильных донорно-акцепторных взаимодействий атомов фосфора и серы с металлами, и в особенности исследование координационных свойств соединений, содержащих P-S связи. Тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора (ТКТФ) являются перспективными полидентатными лигандами. Благодаря наличию нескольких донорных атомов и своей конформационной подвижности ТКТФ могут образовывать комплексы с переходными металлами разнообразного строения и разного типа координации, что создает возможности использования соединений данного класса для селективной экстракции металлов, а их комплексов - в качестве катализаторов разнообразных процессов, и делает особенно актуальным исследование структуры комплексов ТКТФ с переходными металлами.

Целью настоящей работы является:

- систематическое исследование строения ряда фосфор и сероорганических соединений, а также их комплексов с переходными металлами методом рентгеноструктурного анализа;
- исследование внутримолекулярных коротких контактов с участием атомов фосфора и серы, выяснение природы этих слабых взаимодействий и их влияния на геометрию и конформации молекул;
- изучение координационных свойств фосфор- и серосодержащих соединений в комплексах с переходными металлами и влияния сильных донорно-акцепторных взаимодействий на геометрию и конформации лигандов.

Поставленные в работе задачи решены на основе рентгеноструктурного исследования 80 соединений.

Работа выполнена в рамках координационной программы РАН "Теория химического строения, реакционная способность и кинетика" по темам "Стереохимия молекул и механизмы взаимодействия органических соединений и комплексов" (№ гос. регистрации 0186.0 074152), "Исследование электронной и пространственной структуры органических и элементоорганических соединений физическими методами, подпункт 2.1.1.1." (№ гос. регистрации 81020646), а также в рамках раздела "Изучение электрических свойств и конформаций молекул", тема "Теоретическое и экспериментальное

исследование пространственной структуры молекул” (№ гос. регистрации 76039275, а также в рамках темы “Разработка методов синтеза, изучение строения и свойств металлоорганических соединений и комплексов переходных металлов с фосфор-, азот- и серосодержащими лигандами с целью создания гомогенных катализаторов нового поколения” (№ гос. регистрации 01.20.0005791).

Работа поддержана грантом РФФИ 98-03-32777 на тему: “Исследование факторов, определяющих необычный тип координации в комплексах переходных металлов с полидентатными лигандами, содержащими амбидентную систему P(III) – элемент”.

Научная новизна и практическая значимость

Впервые проведено систематическое исследование 1,4- и 1,5-невалентных коротких контактов с участием атомов фосфора и серы, проанализированы причины их возникновения и установлено влияние коротких контактов на геометрию молекул в соединениях четырехкоординированного пятивалентного фосфора и соединениях серы различной координации и валентности.

Впервые экспериментально определен характер распределения электронной плотности в молекуле 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена, выявлена роль внутримолекулярных S...O взаимодействий в реализации планарной структуры молекулы, обнаружен мостик электронной плотности посредством межмолекулярного S...S взаимодействия. Полученные экспериментальные данные по электронному строению производных битиофена важны для понимания их токопроводящих, сенсорных, нелинейно-оптических свойств.

Полученные закономерности невалентных взаимодействий с участием атомов фосфора и серы в зависимости от их окружения и валентного состояния необходимы для понимания механизмов сольватации и химических реакций, взаимодействия биологически активных молекул с молекулярными рецепторами, для дизайна новых лекарственных препаратов, основой которого служат структурные данные, для разработки моделей молекулярного распознавания. Полученные данные о склонности атомов фосфора и серы к слабым невалентным взаимодействиям с другими гетероатомами могут быть использованы в супрамолекулярной химии, которая имеет перспективы применения в фармакологии, катализе, химии «гость-хозяин», молекулярной электронике.

Изучено строение нового класса комплексов тиозфиров кислот трехвалентного фосфора с переходными металлами – полусандвичевых комплексов марганца и хрома и комплексов с солями меди(1), строение которых не могло быть определено другими физическими методами. Установлено, что координационные свойства ТКТФ коренным образом отличаются от координационных свойств лигандов, содержащих Р-О и Р-N связи. Впервые для лигандов, содержащих связь фосфор-элемент, наблюдалось участие обоих атомов – фосфора и серы - фрагмента Р-элемент в образовании координационной связи с атомом металла. Найдены комплексы галогенидов меди(1) с тиозфирами кислот трехвалентного фосфора, имеющие уникальную полимерную и кластерную структуру. Впервые для этого типа лигандов изучено влияние комплексообразования на их геометрию и конформации.

Полученные данные о строении комплексов, об участии атомов фосфора и серы в координации с металлами, о факторах, определяющих тип координации в комплексах, и о влиянии комплексообразования на структуру лигандов являются теоретической основой для интерпретации возможных каталитических свойств комплексов, металлоэкстрагирующих свойств лигандов.

Впервые получены данные о структуре около 80 фосфор- и серосодержащих соединений и их комплексов с переходными металлами, что является существенным вкладом в Кембриджский банк структурных данных. Полученные в диссертации новые результаты могут служить научной базой для дальнейших исследований в области структурной химии фосфор- и серосодержащих соединений и их комплексов с переходными металлами.

Вся совокупность полученных в диссертационной работе результатов и сформулированных на их основе выводов и положений, которые выносятся на защиту, являются крупным вкладом в проблему электронных и стерических взаимодействий, определяющих строение и свойства фосфор- и сероорганических соединений и их комплексов с переходными металлами.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XIII Международной конференции по химии фосфора (Иерусалим, Израиль, 1995 г.), на 17 Международном симпозиуме по органической химии серы (Тсукуба, Япония, 1996 г.), на XI Международной конференции по химии фосфора (Казань, Россия, 1996 г.), на I Национальной

Кристаллохимической Конференции (Черноголовка, Россия, 1998 г.), на V Международной конференции по гетероатомной химии (Лондон, Онтарио, Канада, 1998 г.), на XIV Международной конференции по химии фосфора (Цинциннати, Огайо, США, 1998 г.), на XVIII Конгрессе Международного союза кристаллографов и генеральной Ассамблеи (Глазго, Шотландия, 1999 г.), на Юбилейной сессии “Горизонты органической и элементоорганической химии” (“VII Всероссийской конференции по металлоорганической химии”, Москва, 1999 г.), на Международной конференции “Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия” (III Разуваевские Чтения, Нижний Новгород, 2000 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликована одна монография, 40 статей и 17 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 279 ссылок. Общий объем диссертации 203 страницы, включая 81 рисунок и 8 таблиц.

Первая глава посвящена исследованию структуры фосфор- и серо-содержащих соединений, природы и роли коротких невалентных контактов с участием атомов фосфора и серы.

Во второй главе изложены результаты в области структурной химии комплексов фосфор, серосодержащих соединений с переходными металлами.

Третья глава содержит краткое описание получения экспериментальных данных и расшифровки структур, а также кристаллографические характеристики изученных соединений.

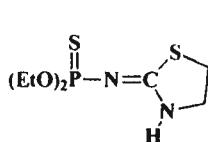
В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

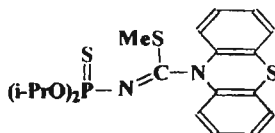
ГЛАВА 1. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОРОТКИЕ КОНТАКТЫ С УЧАСТИЕМ АТОМОВ ФОСФОРА И СЕРЫ

В данной главе рассмотрено строение фосфор и сероорганических соединений, содержащих внутримолекулярные короткие контакты, с целью анализа их природы и факторов, определяющих их наличие.

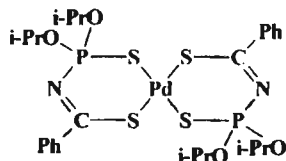
Внутримолекулярные 1,4 S...P короткие контакты. В первых трех соединениях взаимодействующие гетероатомы входят в конформационно жесткий фрагмент, плоская структура которого предопределяет короткое



(1.1)
P...S 3.35 Å



(1.2)
3.80 Å

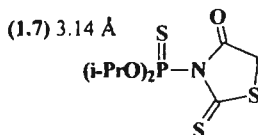
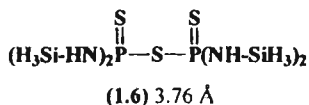
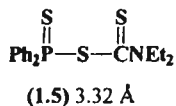
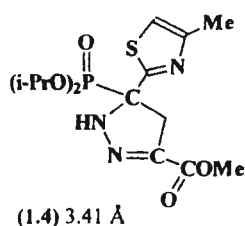


(1.3)
3.39 Å

расстояние между атомами серы и фосфора.

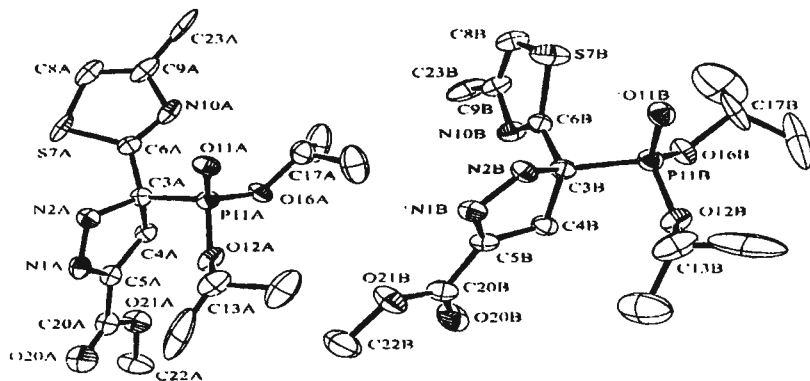
Обычно для подобных молекул реализуется E-ориентация фосфора и серы относительно двойной связи. В соединении (1.1) Z-ориентация фосфора и серы стабилизируется межмолекулярными водородными связями между N-H группой тиазолидинового цикла и иминным атомом азота, что и приводит к 1,4 короткому контакту P...S в сравнении с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фосфора и серы 3.60 Å. В соединении (1.2) так же, как и в соединении (1.1), Z-ориентация является вынужденной из-за присутствия объемного фенотиазинового заместителя при двойной C=N связи. Сильное стерическое отталкивание между атомом фосфора и метилтио-группой приводит к *gash*-конформации относительно двойной связи с торсионным углом 51°. В молекуле (1.3) причиной реализации плоской Z- конфигурации относительно C=N связи является замыкание хелатного цикла.

В серии соединений (1.4)–(1.7) атомы фосфора и серы входят во фрагменты, в которых обычно реализуется конформация с заслонением двойной и ординарной связей.



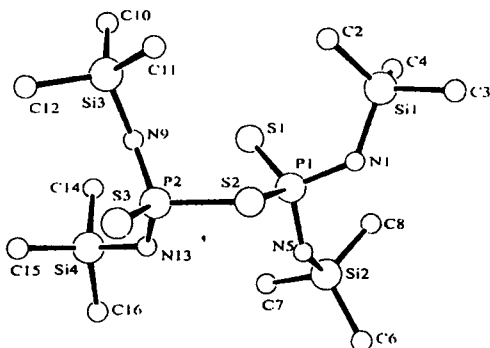
Укороченные расстояния P...S и направленность P...S контактов определяются структурой четырехатомных фрагментов, в состав которых входят атомы фосфора и серы, а отклонения их геометрических параметров от идеальных значений свидетельствуют о преобладании отталкивания между четырехкоординированным атомом фосфора и тионным или тиольным атомом серы.

В ряде рассмотренных соединений с P...S короткими контактами возможны альтернативные взаимодействия атома серы с другими гетероатомами. Так, для соединения (1.4) в асимметричной части ячейки сокристаллизуются два конформера. В одном наблюдается P...S короткий контакт, а в другом реализуется S...N 1,4-короткий контакт (3.0 Å), причем

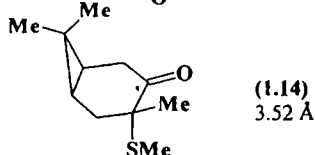
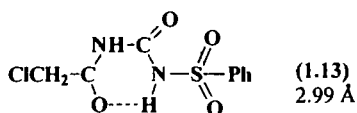
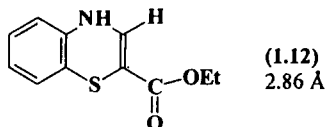
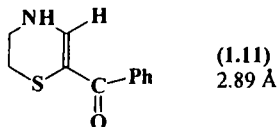
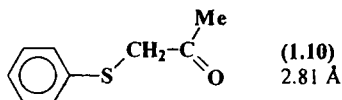
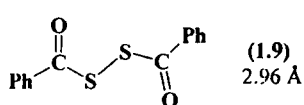


сравнение геометрических параметров двух конформеров свидетельствует о слабом аттрактивном взаимодействии между атомами серы и азота.

Структура тригипофосфата (1.6) несимметрична, вдоль двух P-S связей реализуются разные конформации, и различия в геометрических параметрах двух диадитиофосфатных фрагментов молекулы довольно значительны и свидетельствуют о преобладании стерического отталкивания между атомами фосфора и серы и о слабом аттрактивном взаимодействии между атомами серы и кремния, вследствие чего наблюдается ряд 1,4 S...Si коротких контактов - 3.57 и 3.61 Å, что на 0.3 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и кремния.



Внутримолекулярные 1,4 S...O короткие контакты. В серии соединений (1.9)- (1.13) наблюдаются короткие 1,4-контакты между двухвалентным атомом серы и карбонильным атомом кислорода:

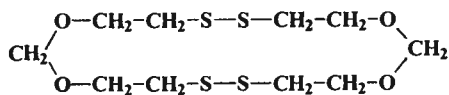


Конформации фрагментов, в которые входят взаимодействующие атомы, определяются тенденцией к заслонению двойной и ординарной связей, что и приводит в короткому 1,4-невалентному S...O контакту на 0.3-0.5 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и кислорода. Короткий S...O контакт (2.99 Å) наблюдается и с участием четырехкоординированного атома серы в

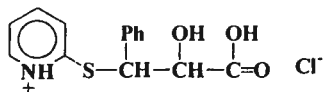
производном сульфонилмочевины (1.13), для которого конформация с заслонением C=O и N-S связей дополнительно стабилизируется внутримолекулярной N-H...O водородной связью. Необходимо отметить, что в соединениях (1.9)- (1.13) расстояния S...O меняются в очень малых пределах – 2.80-3.00 Å, независимо от окружения у атома серы. Во всех перечисленных соединениях наличие короткого 1,4 S...O контакта не приводит к отклонению геометрических параметров от “нормальных” значений, а в некоторых случаях наблюдаются небольшие изменения валентных углов в молекулах, способствующие сближению атомов серы и кислорода.

В отличие от S...O коротких контактов, в случае вынужденных контактов атома серы с атомом углерода или другим атомом серы в ряде изученных соединений отклонения геометрических параметров от своих “нормальных” значений свидетельствуют о сильном отталкивании между атомами S...S и S...C.

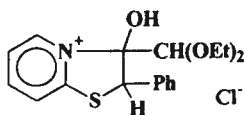
Каждая из молекул (1.20) – (1.28) содержит конформационно подвижный фрагмент S-C(sp³)-C(sp³)-O. В соединении (1.20) 18-членный цикл в целом не носит следов напряжения, и реализуется *gauche*-конформация четырехатомного фрагмента. Для данного «идеального» случая расстояние S...O равно 3.05 Å, что почти на 0.3 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.



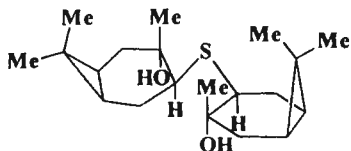
(1.20) 3.05 Å



(1.21) 2.79 Å



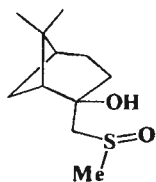
(1.22) 3.91 Å



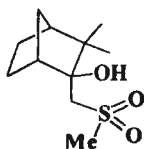
(1.23) 3.43, 3.70 Å

В остальных соединениях конформации S-C-C-O фрагментов во многом определяются участием молекул в межмолекулярных водородных связях, жесткостью бициклического скелета молекул и ориентацией экзоциклических

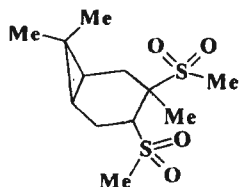
заместителей в них. 1,4-Расстояния S...O мало зависят от координационного числа атома серы.



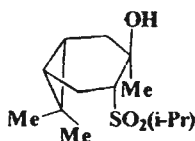
(1.24) 2.96 Å



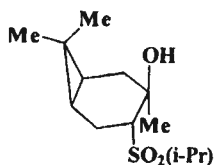
(1.25) 3.21 Å



(1.26) 3.97-5.21 Å

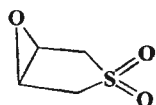


(1.27) 3.58 Å

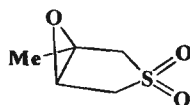


(1.28) 3.12 Å

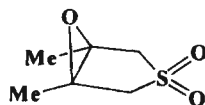
В серии 3,4-эпоксисульфоланов, содержащих четырехкоординированный атом серы, наблюдаются короткие 1,4-контакты S...O в пределах 2.92-2.96 Å. Они являются следствием *цис*-расположения сульфонильной группы и оксианового кольца. *Цис*-конформация, или конформация ванна, типична для



(1.29) 2.99 Å

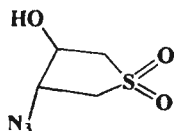


(1.30) 3.03 Å

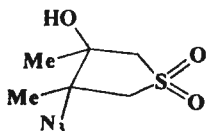


(1.31) 2.92 Å

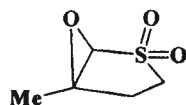
бицикло[3.1.0]гексанового остова, независимо от состава циклов. В двух замещенных моноциклических сульфоланах расстояния S...O определяются конформацией пятичленного цикла, а именно тем, какой из атомов углерода



(1.32) 3.11 Å



(1.33) 3.30 Å

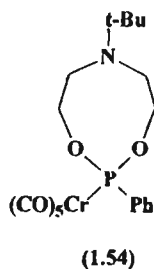
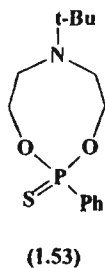
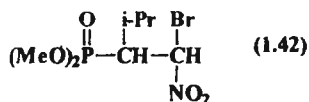


(1.34)

выходит из плоскости остальных четырех атомов. Таким образом, S...O короткие 1,4-контакты в рассмотренных сульфоланах определяются строением циклов.

Таким образом, в рассмотренных соединениях, в которых реализуются 1,4-короткие невалентные контакты с участием атома серы, взаимодействие между гетероатомами не является фактором, определяющим геометрию фрагмента, в который они входят. Определяющими факторами являются либо склонность к заслонению двойной и ординарной связей, либо склонность винциальных электроотрицательных заместителей в четырехатомном фрагменте X-C-S-Y находиться в *gauche*-положении, либо жесткостью геометрии молекулы, в частности циклических фрагментов, либо межмолекулярными и внутримолекулярными водородными связями. Направленность контактов и 1,4-расстояния между гетероатомами мало зависят от валентности атома серы. Во многих соединениях отклонения геометрических параметров от "идеальных" значений свидетельствуют о наличии слабого аттрактивного взаимодействия между атомами кислорода и серы.

Внутримолекулярные 1,4-короткие контакты с участием четырехкоординированного атома фосфора. Серия соединений четырехкоординированного фосфора содержит, кроме самого атома фосфора, различные гетероатомы, входящие во фрагменты, имеющие разную структурную подвижность. Это фрагменты, для которых характерны шахматные конформации и заслоненные конформации, а также структурно жесткие фрагменты в молекулах, в которых атом фосфора и гетероатом являются *орто*-заместителями в гетероциклах. Анализ геометрических параметров и конформаций молекул позволил для некоторых соединений выделить факторы, определяющие наличие коротких контактов, из многих взаимодействий,

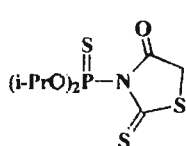


влияющих на структуру молекул в кристалле.

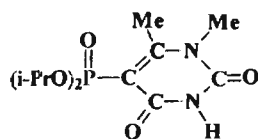
О слабых аттрактивных взаимодействиях между атомом фосфора и гетероатомами можно говорить только в редких случаях. В фосфонате (1.41) расстояние $P \cdots O$ равно 2.92 Å, а геометрия этого фрагмента такова, что способствует сближению атомов фосфора и кислорода. В молекуле (1.42) наблюдается короткий $P \cdots Br$ контакт 3.50 Å вследствие реализации *gauche*-конформации во фрагменте $P-C-S-Br$, причем центральная $C-S$ связь укорочена. По-видимому, в этих двух молекулах имеются слабые электростатические аттрактивные $P \cdots O$ и $P \cdots Br$ взаимодействия. Слабое аттрактивное 1,5-взаимодействие между атомами фосфора и азота наблюдается в соединении (1.53), что, по-видимому, является одним из факторов, стабилизирующих конформацию кресло-кресло 8-членного насыщенного гетероцикла, при этом короткий контакт $P \cdots N$ исчезает при образовании комплекса с пентакарбониллом хрома (1.54).

В ряде соединений наблюдается явное стерическое отталкивание между фосфором и гетероатомом, а наличие короткого контакта между ними определяется конформационной жесткостью молекулы. В фосфор- и серосодержащих соединениях, уже рассмотренных ранее, практически все 1,4-короткие контакты между четырехкоординированным атомом фосфора и атомом серы, являются вынужденными. В ряде молекул - (1.7), (1.46), (1.47), (1.56), атом фосфора и атомы кислорода, являются *ortho*-заместителями в гетероциклах, что приводит к коротким расстояниям $P \cdots O$. Между гетероатомами преобладает сильное стерическое отталкивание, о чем свидетельствуют значительные отклонения геометрических параметров молекул от "идеальных" значений.

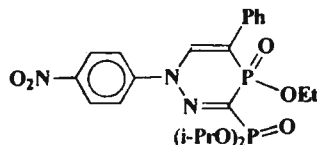
Интересно, что во многих случаях наблюдаются вынужденные $P \cdots X$



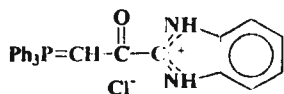
(1.7)



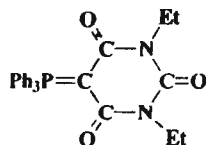
(1.46)



(1.47)

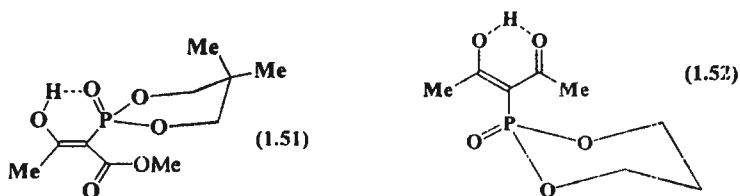


(1.55)



(1.56)

контакты вследствие образования внутри- и межмолекулярных водородных



связей. Так, сильные внутримолекулярные водородные связи O-H...O в молекулах (1.51) и (1.52) определяют не только структуру экзоциклических заместителей, но и конформацию фосфоринанового цикла. Образование O-H...O=P водородной связи приводит к короткому P...O контакту 2.84 Å с участием атома кислорода метокси-группы в соединении (1.51). А реализация водородной связи другого типа с карбонильной группой (O-H...O=C) в молекуле (1.52) исключает короткие контакты с атомом фосфора.

Следует отметить общие закономерности, которые наблюдаются в изученных нами соединениях четырехкоординированного фосфора:

- Во-первых, наличие коротких контактов с участием атома фосфора не вызывает изменения координационного полиэдра атома фосфора.
- Во-вторых, наблюдаемые короткие контакты лежат в узких пределах, определяемых конформациями фрагментов молекулы, в которые входят участвующие в контакте гетероатомы.

Внутримолекулярные 1,5-короткие контакты. В отличие от 1,4-коротких контактов с участием атомов серы и фосфора, которые в основном являются вынужденными и меняются в узких пределах, внутримолекулярные 1,5-короткие контакты сера – гетероатом или фосфор – гетероатом, порой равномерно заполняют весь интервал от расстояний, отвечающих ковалентным связям до величин, равных сумме ван-дер-ваальсовых радиусов гетероатомов. Одним из факторов, ответственных за эти различия, является большая конформационная гибкость фрагментов, в которых взаимодействующие гетероатомы разделены четырьмя, а не тремя связями. Проведенный нами статистический анализ внутримолекулярных 1,5 S...O контактов показал, что область 2.6-3.2 Å заполняется равномерно (Рис. 1), что является свидетельством наличия аттрактивного взаимодействия между атомами серы и кислорода.

Зачастую слабые невалентные взаимодействия и определяют конформации молекул.

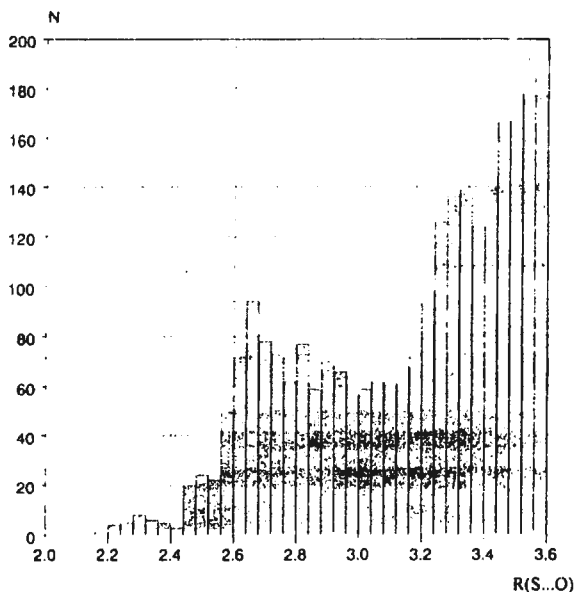
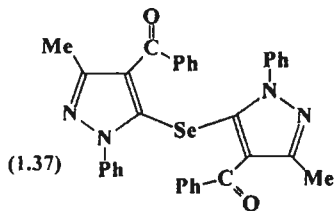
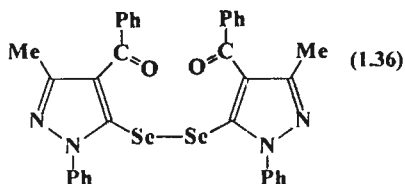
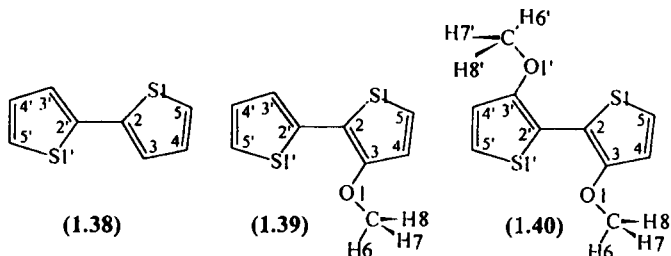


Рис. 1. Распределение внутримолекулярных 1,5-S...O контактов R2 (Å) по данным КБСД

В 1,5- коротких контактах с атомами кислорода могут участвовать не только атомы серы, но и атомы селена. В частности в двух селен-содержащих молекулах наблюдались короткие контакты Se-O (3.12 Å) и Se-Ph (3.10-3.24 Å), которые имеют аттрактивный характер, если судить по геометрии молекул. Кроме того, данные невалентные взаимодействия экранируют атомы селена, тем самым повышая стабильность соединений.



Экспериментальное и теоретическое исследование 1,5-коротких контактов S...O в производных 2,2'-битиофена. С целью изучить природу 1,5-слабых невалентных взаимодействий S...O и их влияние на конформации молекул мы провели DFT расчеты ряда производных 2,2'-битиофена и прецизионное рентгеноструктурное исследование 3,3'-диметоксипроизводного.



Электронная структура производных 2,2'-битиофена представляет большой интерес, поскольку молекулы битиофена являются составными блоками полимерных материалов, которые проявляют токопроводящие, нелинейно-оптические и сенсорные свойства. Эти свойства тесно связаны с плоской сопряженной структурой политиофенов, их строгой упорядоченностью в кристаллической фазе, что и позволяет электронам передвигаться по делокализованным орбиталиям, а также обеспечивает высокую поляризуемость политиофенов. Ротационные дефекты вдоль политиофенового скелета уменьшают π -сопряжение в цепи, а следовательно, и подвижность электронов. “Регулировать” структуру олиготиофенов можно путем введения заместителей в положение 3 тиофенового цикла.

Статистический анализ с использованием КБСД показал, что большая часть структур содержит практически плоские битиофеновые фрагменты $\angle S-C-S = 180^\circ$, хотя число структур, в которых наблюдаются отклонения от планарности в пределах до 30° достаточно велико. Конформации вдоль центральной C-C связи битиофенового фрагмента изменяются в сравнительно широких пределах даже в молекулах, содержащих незамещенные политиофеновые цепочки и очень сильно зависит от заместителей.

Равновесная геометрия политиофена, а также его структурной единицы - битиофена - определяется конкурирующими силами: эффектами сопряжения между двумя соседними ненасыщенными циклами, которые приводят к

планарности молекулы, и стерическими взаимодействиями между соседними циклами, которые приводят к ее нарушению.

Как показали DFT расчеты потенциальной энергии внутреннего вращения вокруг центральной С-С связи (Рис. 2), молекула незамещенного битиофена в свободном состоянии неплоская. Конформер, соответствующий минимуму

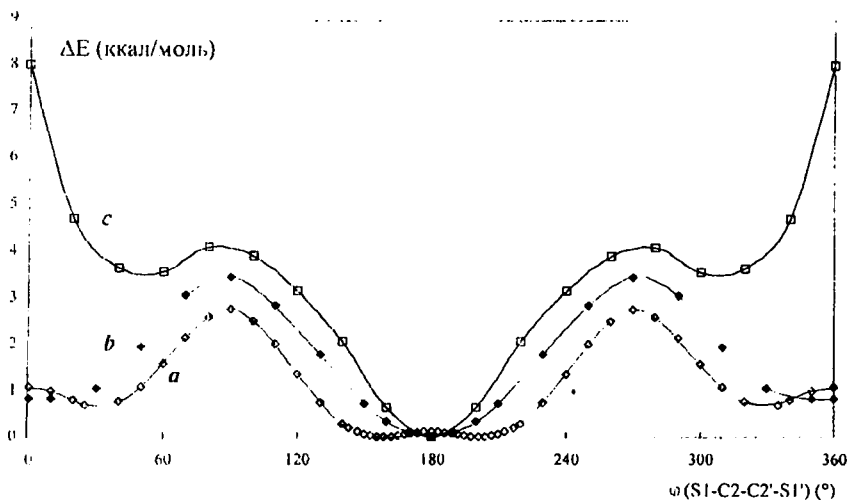


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии внутреннего вращения вокруг центральной связи С-С в производных 2,2'-битиофена: *а* – 2,2'-битиофен, *б* – 3-метокси-2,2'-битиофен, *в* – 3,3'-диметокси-2,2'-битиофен

энергии - *S-транс-гош* с торсионным углом $\angle S-C-C-S = 157.8^\circ$. При введении одной метокси-группы в молекулу 2,2'-битиофена локальные максимумы при $\varphi=0^\circ$ и 180° исчезают, и плоские структуры с *транс* (*S-транс*) и *цис* (*S-цис*) ориентацией атомов серы соседних циклов становятся энергетически выгодными, разница энергий между ними $\Delta E=3.49$ кДж/моль (0.83 ккал/моль). Барьер вращения соответствует ортогональной ориентации тиофеновых колец, $\Delta E=14.44$ кДж/моль (3.45 ккал/моль). В предположении, что S...O аттрактивные взаимодействия играют доминирующую роль в стабилизации *S-транс* формы по сравнению с *S-транс-гош* формой, которая наиболее устойчива для незамещенного 2,2'-битиофена, можно грубо оценить энергию этого взаимодействия. Она равна примерно 0.4-0.5 ккал/моль.

В кристалле молекула 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена плоская, имеет центр симметрии, который совпадает с кристаллографическим центром симметрии. Молекулы образуют две серии стопок вдоль кристаллографической оси c , которые направлены под углом 64° друг к другу. Взаимное расположение молекул в стопках показано на рис. 3.

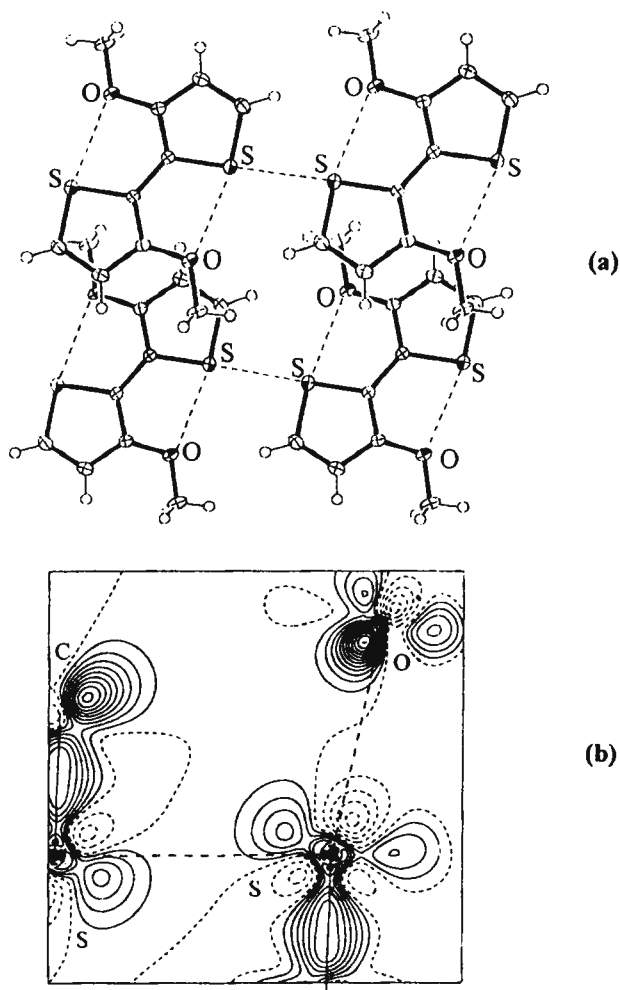


Рис. 3. Взаимное расположение молекул 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена в стопках (а) и карта ДЭП (б), иллюстрирующая короткие контакты атома серы

В молекуле наблюдаются два 1,5-коротких внутримолекулярных S...O контакта 2.8320(7) Å. Кроме того каждая молекула участвует в двух S...S' коротких межмолекулярных контактах 3.3126(5) Å с молекулами из соседних стопок по обе стороны, при этом один из атомов серы подходит к другому так, что НЭП атомов серы направлены друг на друга. При этом образуется мостик электронной плотности, характерный для органических проводящих кристаллов (Рис. 3).

На картах деформационной электронной плотности (ДЭП) в плоскости молекулы 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена (Рис. 4) ясно выражены максимумы ДЭП на всех химических связях, а также вблизи ядер кислорода, где локализована его НЭП. Она направлена в сторону области разрежения электронной плотности на атоме серы. На линии, соединяющей атомы

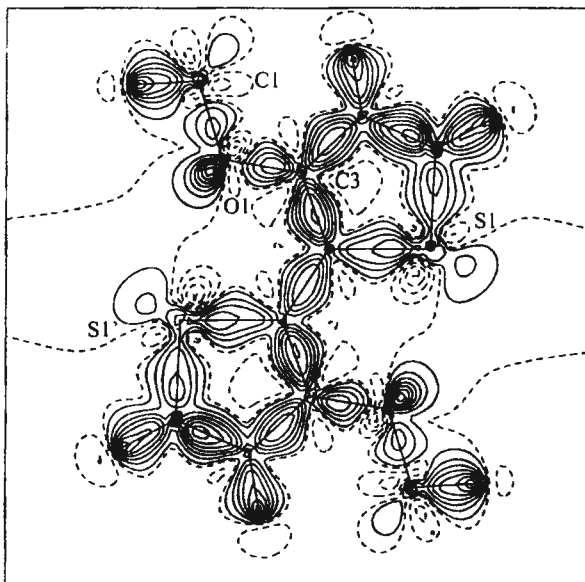


Рис. 4. Карта деформационной электронной плотности 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена в плоскости молекулы. Интервал между изолиниями 0.05 е/Å³

кислорода и серы найдена критическая точка связи (3, -1), присутствие которой

свидетельствует о наличии связывания между атомами серы и кислорода. Значения частичных зарядов на атомах серы и кислорода, которые по данным квантово-химических расчетов равны -0.5 и $+0.3$ соответственно, позволяют сделать вывод о преобладании электростатической природы взаимодействия между атомами серы и кислорода.

Таким образом прецизионное низкотемпературное рентгеноструктурное исследование 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена показало наличие связывания между атомом кислорода и атомом серы соседнего тиофенового цикла, которое играет определяющую роль в планарности метоксизамещенных битиофеновых молекул.

Вследствие большей структурной подвижности фрагментов, в которых взаимодействующие гетероатомы разделены четырьмя, а не тремя ковалентными связями, 1,5-короткие контакты возникают в основном благодаря наличию аттрактивных взаимодействий между гетероатомами и могут определять конформацию молекул. В отличие от 1,5 невалентных взаимодействий, 1,4-короткие контакты являются вынужденными и не определяют геометрию молекул, но могут существенно повлиять на их реакционную способность. Так, в серии изученных нами смешанных ангидридов кислот трехвалентного фосфора $P[S-C(O)Ph]_3$, $P[S-C(S)OEt]_3$, $P[S-P(O)(OMe)_2]_3$, $P[S-P(O)(OPr^i)_2]_3$ наличие 1,4-коротких контактов между центральным атомом фосфора и терминальными атомами кислорода или серы (Рис. 5) приводит к их инертности в реакциях окисления и сульфирования. Соединения данной серии не образуют и комплексов с галогенидами меди(I), как большинство соединений трехвалентного фосфора, в частности тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора, координационные свойства которых рассмотрены в следующей главе.

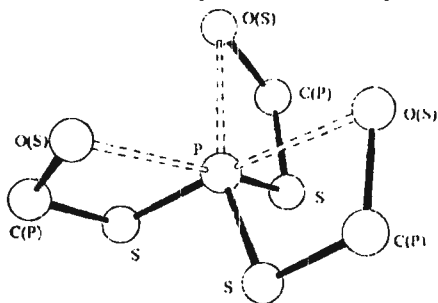


Рис. 5. Короткие 1,4-контакты в смешанных ангидридах кислот трехвалентного фосфора

ГЛАВА 2. КОНФОРМАЦИИ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТИОФОСФИТОВ В КОМПЛЕКСАХ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

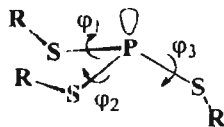
Координационные свойства тиофосфитов. Интенсивные исследования в области химии тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора (ТКТФ), пришедшиеся на 80-90-е годы прошлого века, в основном касались их реакционной способности и структуры. Эти исследования долгое время не затрагивали процессы комплексообразования с участием ТКТФ и соединений переходных металлов. В только что опубликованном обзоре,⁶ посвященном Р, S – содержащим лигандам, ТКТФ даже не упоминаются, хотя первые комплексы тиофосфитов с галогенидами одновалентной меди были получены А.Е.Арбузовым еще в начале XX века, при этом реакция комплексообразования использовалась в качестве качественной реакции на соединения трехвалентного фосфора. Лишь в последние годы интерес к комплексам переходных металлов, содержащим в качестве лигандов ТКТФ, значительно возрос. Это связано, с одной стороны, с тем, что ряд таких металлокомплексов нашли применение как катализаторы жидкофазного гидрирования и гидроформилирования, а с другой – широким внедрением в практику фосфорорганической химии рентгеноструктурного анализа, который зачастую является единственным физическим методом, способным однозначно определить структуру координационных соединений ТКТФ, поскольку она гораздо более сложна, чем структура комплексов других фосфорсодержащих лигандов, таких как фосфины, фосфиты и амидофосфиты.

В отличие от фосфинов, тиофосфиты являются потенциально полидентатными лигандами так же, как и их кислород- и азотсодержащие аналоги. Как показал анализ структур металлокомплексов по Кембриджскому банку структурных данных, эфиры и амиды кислот P(III), подобно фосфинам, образуют комплексы с переходными металлами, в которых реализуется исключительно монодентатная координация атома фосфора с металлом.

В отличие от амидов и эфиров, благодаря наличию двух типов мягких донорных атомов третьего периода ТКТФ могут образовывать многообразные комплексы с переходными металлами. Вследствие близости электронных характеристик НЭП трехвалентного фосфора и двухвалентной серы можно

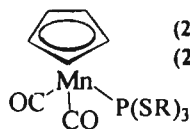
⁶ Dillworth J. R., Wheatley N. // Coord. Chem. Rev., 2000, Vol. 199, P. 89

ожидать участия обоих атомов в образовании координационных связей с металлами. Именно электронное строение ответственно за их координационные свойства. Необходимо отметить, что электронное строение тиофосфитов зависит от конформаций, которые принимают молекулы. При этом конформационная подвижность, которая характерна для тиофосфитов, во многом способствует многообразию комплексов, которые они образуют.



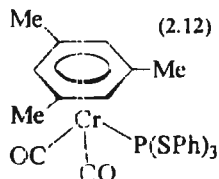
С целью изучения координационных свойств тиофосфитов, их конформационного поведения и влияния образования координационных связей фосфор - металл и сера - металл на строение лигандов нами был изучен ряд соединений: это серия тиофосфитов от простейшего трифенилтрифосфита до более сложных молекул, в том числе и тиофосфитов, содержащих металлоорганические фрагменты у атома серы. Были изучены координационные соединения с различными переходными металлами - с полусандвичевыми комплексами марганца и хрома, в которых тип координации заведомо известен, и с солями одновалентной меди, в которых могут наблюдаться различные типы координации.

В изученных нами комплексах три-*изо*-пропил- и трифенилтрифосфита с цимантреном - в циклопентадиенил(дикарбонил)[три-*изо*-пропилтрифосфит]-марганце (2.10) и циклопентадиенил(дикарбонил)-[трифенилтрифосфит]марганце (2.11), реализуется моно-



(2.10) R = i-Pr,
(2.11) R = Ph

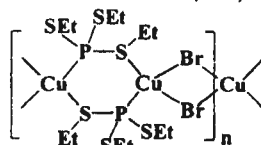
дентатная координация атома фосфора с марганцем, имеющим координационное окружение типа "фортепианная табуретка". Данные рентгеноструктурного анализа для 1,3,5-триметилбензол(дикарбонил)(трифенилтрифосфит)хрома (2.12) также подтверждают



«классическую» монодентатную координацию атома фосфора с хромом в данном комплексе. Предпочтительность такой координации в большинстве комплексов понятна, поскольку донорные свойства фосфора в фосфинах сильнее донорных свойств серы в сульфидах.

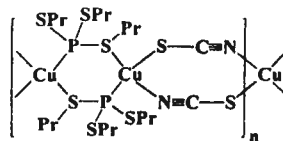
Впервые бидентатную координацию атома металла мы наблюдали в серии изоструктурных комплексов триэтилтритиофосфита с галогенидами меди(I) (галоген = Cl, Br, I) (2.13а-с). В данной серии комплексов оба донорных атома амбидентной системы P-S участвуют в координационной связи с атомами меди, образуя полимерные цепочки с чередованием центросимметричных шести- и четырехчленных циклов. Таким образом, атом меди имеет тетраэдрическую координацию и связан с двумя атомами галогена, атомом фосфора одной молекулы тритиофосфита и атомом серы другой молекулы. При удлинении цепи алкильного заместителя у атома серы в комплексах трипропил- и трибутилтритиофосфитов с бромидом меди (2.14) и (2.15) тип координации принципиально не меняется, что можно объяснить сходными стерическими и электронными параметрами *n*-алкилов, а усложняется лишь мономерное звено полимерной цепи.

(2.13)



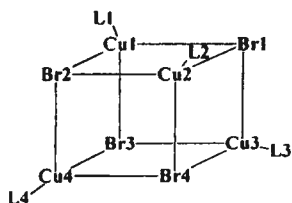
Бидентатная координация оказалась достаточно характерной для комплексов одновалентной меди с тритиофосфитами и наблюдалась нами также при замене галогенидов меди на роданид в комплексе (2.16), причем строение полимерной цепи при замене аниона принципиально не изменилось по сравнению с комплексами бромида меди с триалкилтритиофосфитами, только место четырехчленного цикла с мостиковыми атомами галогена занял восьмичленный цикл с мостиковыми роданогруппами.

(2.16)



Наиболее очевидный фактор, который может препятствовать образованию бидентатных комплексов – это наличие объемистых заместителей у атомов серы,

(2.17)

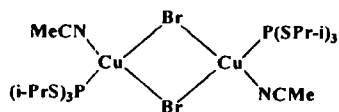


что и подтвердилось при изучении структуры комплекса три-*изо*-пропилтритиофосфита с бромидом меди (2.17). Стерический фактор обусловил более выгодное образование монодентатного комплекса, в котором только атом фосфора участвует в координации с атомом меди.

Тетрамерная кубаноподобная структура этого комплекса сильно перегружена и легко разрушается при

перекристаллизации комплекса из ацетонитрила, при этом образуется димерный комплекс (2.18). а молекула растворителя входит в координационную сферу меди. При разрушении кубаноподобного комплекса сохраняется монодентатный тип координации атома фосфора с атомом меди.

(2.18)



Однако *изо*-пропильные группы при атомах серы, ввиду возможности внутреннего вращения вокруг связи P-S, не исключают участия атома серы в координационных связях с медью. В комплексе три-*изо*-пропилтритиофосфита с

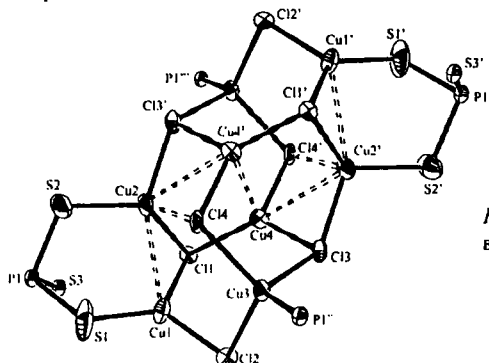


Рис. 6. Структура кластера Cu_8Cl_8 в комплексе (2.23)

хлоридом меди (2.23) нами впервые наблюдается тридентатный тип координации с участием атома фосфора и двух атомов серы в координации с медью (Рис. 6). Значительный объем лиганда в сочетании с тридентатной

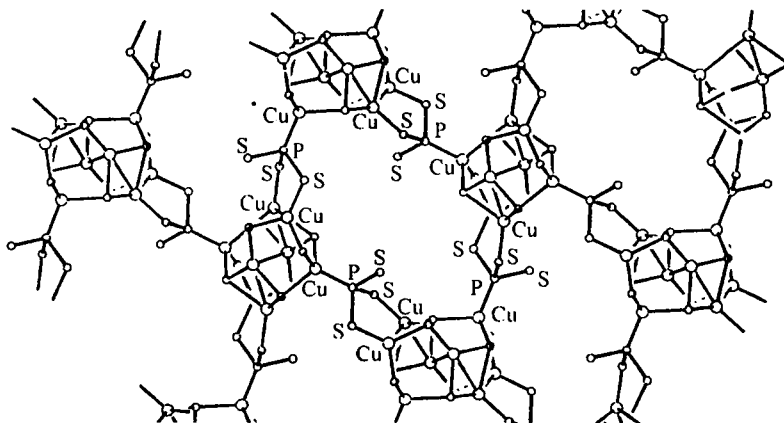
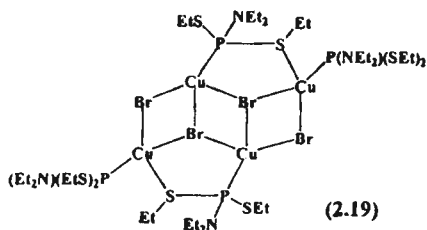


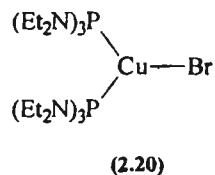
Рис. 7. Полимерная сетка комплекса (2.23). Атомы углерода не показаны.

координацией приводит к уникальной структуре, состоящей из кластеров Cu_8Cl_8 , которые связаны между собой мостиковыми молекулами лигандов в двумерную полимерную сетку (Рис. 7). Таким образом, в пространстве между кластерами достаточно места для молекул лигандов, конформация которых диктуется типом координации и упаковкой молекул комплекса в полимерную сетку.

Кроме стерических факторов и растворителей, из которых проведена кристаллизация, структура комплекса может быть изменена путем введения донорных групп к атому фосфора. В частности, известно, что введение аминогруппы усиливает донорные свойства атома фосфора. В диэтиламидодиэтилдитиофосфитном лиганде изменяются не только донорные свойства фосфора, но и стерические параметры лиганда. Кроме того, возрастает и круг гетероатомов, способных образовывать координационные связи с атомом меди. Таким образом, было трудно предсказать структуру комплекса N-диэтиламидо-S,S-диэтилдитиофосфита с бромидом меди (2.19). Рентгеноструктурное исследование показало, что данный комплекс имеет уникальную структуру, в которой реализуются оба типа координации: монодентатная координация атома фосфора с медью и бидентатный тип связывания с участием атомов фосфора и серы в координации атома меди. Атом азота не образует координационных связей с медью.

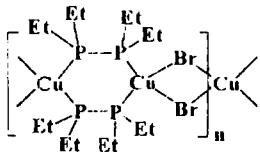


Как и в комплексах других амидофосфитов, в двух изученных нами комплексах галогенидов меди с трис(диалкилами́до)фосфитами наблюдается монодентатная координация атома фосфора с атомом меди. Так, комплекс бромида меди с трис(диэтила́мидо)фосфитом (2.20) имеет мономерную структуру с плоскотригональной координацией атома меди, которая не столь типична для соединений одновалентной меди, как тетраэдрическая. А комплекс хлорида меди с трис(диэтила́мидо)фосфитом (2.21) имеет кубаноподобную структуру с тетраэдрической координацией атома меди, аналогично комплексу с три-изо-пропилтритиофосфитом (2.17).

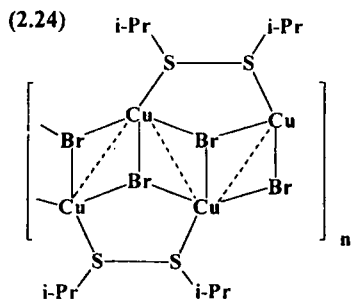


Известна структура комплексов галогенидов меди с кислородными аналогами тиофосфитов. Во всех комплексах фосфитов реализуется монодентатная координация атома фосфора с медью.

Таким образом, координационные свойства тиофосфитов принципиально отличаются от свойств лигандов, содержащих P-O и P-N связи. Еще раз необходимо отметить, что участие, наряду с атомом фосфора, второго донорного атома – серы, а в случае комплекса (2.23) двух атомов серы в образовании координационных связей с атомом меди, вероятно связано со схожестью электронного строения фосфора и серы и с близостью их объемов. Одним из доказательств данного предположения является идентичность координационных свойств лигандов со связями P-P, P-S и S-S, в частности, триэтилтритиофосфита и тетраэтилдифосфина и диалкилдисульфидов. Тетраэтилдифосфин образует комплекс с бромидом меди точно такого же полимерного строения,⁷ как и триалкилтритиофосфитные лиганды в комплексах (2.13)-(2.15). При этом реализуется бидентатный тип координации, только два атома меди соединены P-P, а не P-S мостиком.



В диалкилдисульфидах, завершающих логический ряд лигандов, содержащих P-S и P-P связи, также наблюдается бидентатная координация и атомы меди связаны дисульфидными фрагментами. Нами изучена структура комплекса ди-*изо*-пропилдисульфида с бромидом меди (2.24), который имеет полимерное строение. В этом комплексе оба атома серы участвуют в образовании координационных связей с атомами меди, а S-S фрагмент служит мостиком между двумя атомами, входящими в соседние четырехчленные циклы полимерной цепи.



В комплекс ди-*изо*-пропилдисульфида с хлоридом меди (2.25) сохраняется бидентатный тип координации (Рис. 8), хотя полимерная цепь имеет более

⁷ Von Kaiser J., Hartung H., Lengies E., Richter R., Sieler J. Z. Anorg. Allg. Chem., 1976, Vol. 422, N 11, P.149.

сложную структуру, чем в комплексе (2.24), вследствие возрастания стерической

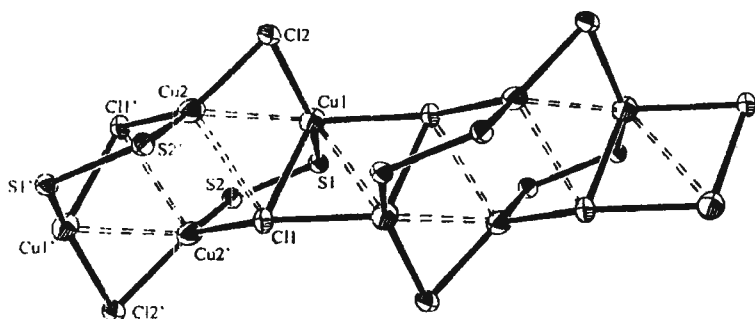
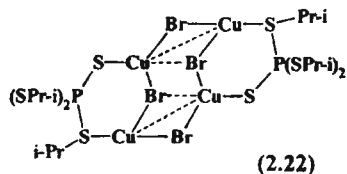


Рис. 8. Полимерная структура комплекса (2.25)

загруженности молекулы при замене бромида меди хлоридом. Атом меди Cu2 имеет плоскостригональную координацию в результате разрыхления одной из связей Cu-Cl (2.678 Å), при этом наблюдается короткий невалентный контакт с атомом Cu1 (2.873 Å). Из-за неэквивалентности двух атомов меди полимерная ступенчатая структура комплекса (2.25) сильно искажена.

Таким образом, лиганды с P-P, P-S и S-S связями проявляют сходные координационные свойства, и в большинстве случаев образуют с галогенидами меди комплексы бидентатной координации.

Закономерно было проследить, как изменяются координационные свойства тритиофосфитов, если НЭП атома фосфора блокирована, например, задействована в образовании тиофосфорильной связи. В качестве примера была изучена структура комплекса три-*изо*-пропилтритиофосфата с бромидом меди (2.22). В комплексе тетратиофосфата мы наблюдали бидентатный тип



координации с участием тионного и тиольного атомов серы в координации с атомами меди. Причем тиольный атом серы участвует в образовании координационной связи, несмотря на наличие объемистого *изо*-пропильного заместителя, что приводит к неэквивалентности двух атомов меди (Рис. 9). Один из них имеет плоскостригональную координацию, а другой, связанный с тионной серой — тетраэдрическую. Вероятно, вследствие ненасыщенности

координационной сферы атома меди Cu2, он участвует в дополнительном взаимодействии с атомом меди Cu1 (2.769 Å), с одновременным разрыхлением связи Cu-Br (2.827 Å).

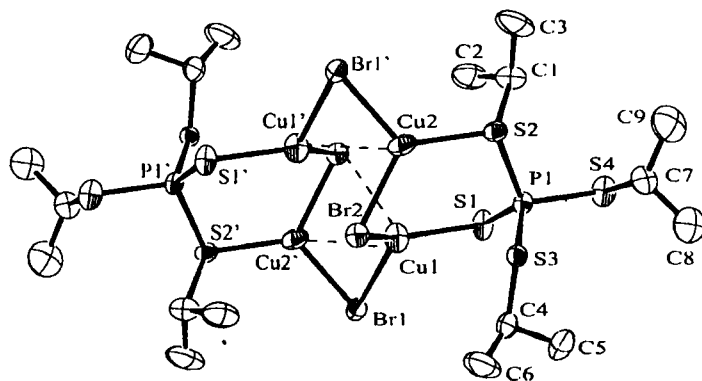


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса (2.22)

В зависимости от заместителей у атомов серы и типа координации, комплексы галогенидов меди с различными тритиофосфитными лигандами, образуют множество разнообразных структур: мономерные, димерные, тетрамерные ступенчатые и тетрамерные типа кубана, а также полимерные комплексы различного строения. Возможность бидентатного типа координации тритиофосфитных лигандов в комплексах с галогенидами меди привела к реализации новых уникальных полимерных структур, в том числе двумерных.

Таким образом, координационные свойства тритиофосфитов принципиально отличаются от свойств их кислород- и азотсодержащих аналогов. В зависимости от природы металла, заместителей в самих лигандах, а также в зависимости от условий роста кристаллов и растворителя, тиофосфиты образуют комплексы разнообразного строения, в которых наблюдается различные типы координации: “классическая” монодентатная по атому фосфора, бидентатная и тридентатная с участием как атома фосфора, так и атомов серы в образовании координационных связей, а также несколько типов координации одновременно в одном комплексе.

Конформационные свойства тритиофосфитных лигандов в комплексах переходных металлов. Большинство свободных тритиофосфитов являются конформационно подвижными системами благодаря внутреннему вращению вокруг связей P-S. Для них в газовой и жидкой фазах реализуются смеси конформеров с *гош* и *транс* ориентацией заместителей при атомах серы по отношению к РЭП атома фосфора. В кристаллической фазе подавляющее большинство тритиофосфитов, а также соответствующих тиофосфорильных производных, имеют пропеллерную *гош*, *гош*, *гош*-конформацию.

Существенные изменения структуры лигандов должны наблюдаться при образовании комплексов с металлами. Факторами, ответственными за изменения структуры лиганда, являются электронная перестройка при образовании координационной связи, стерические требования образования комплекса, а также внутри- и межмолекулярные взаимодействия, в которых участвуют молекулы лигандов.

Многообразие конформаций лигандов наблюдается в комплексах триалкилтритиофосфитов с галогенидами меди. Это *цис*, *гош*, *транс*-конформация триэтилтритиофосфитного лиганда в комплексах (2.13а-с) с хлоридом и бромидом меди. Удлинение цепи *n*-алкильных заместителей у атомов серы приводит к усложнению мономерного звена полимерной цепи комплексов трипропил- и трибутилтритиофосфитов (2.14) и (2.15) вследствие конформационной неоднородности лигандов и к наличию двух форм в кристаллах (Табл. 1): *гош*, *гош*, *транс* локальной симметрии C_1 и *гош*, -*гош*, *транс* локальной симметрии C_s . При этом в этих двух комплексах атомы серы, участвующие в координации с медью неравноценны: в одном конформере это атом S1, имеющий алкильный заместитель в *транс*-положении к связи P-Cu, а в другом конформере – это атом S4 с *гош*-алкильной группой. В комплексе с роданидом меди (2.16) трипропилтритиофосфитный лиганд конформационно однороден и имеет *гош*, *гош*, *транс*-конформацию.

Три-*изо*-пропилтритиофосфитный лиганд в димерном комплексе (2.18) также конформационно однороден и принимает несимметричную конформацию *гош*, *гош*, *транс*, а в полусандвичевом комплексе марганца (2.10) *гош*, -*гош*, *транс*, которая имеет локальную плоскость симметрии, хотя тип координации в обоих комплексах одинаков. Тот же самый лиганд в тридентатном комплексе (2.23) с хлоридом меди имеет конформацию, близкую к пропеллерной, при этом торсионные углы Cu-P-S-C невелики (Табл. 1) и меняются в пределах 20-35°.

Данная структура лиганда, редкая для молекул, имеющих нерегулярные заместители у атомов серы, определяется типом координации и упаковкой молекул в кристалле.

Таблица 1. Конформации тритиофосфитных лигандов в комплексах меди.

Торсионный угол, град.	(2.13) Cl	(2.13) Br	(2.14)	(2.15)	(2.16)	(2.18)	(2.23)
Cu-P-S-C	-59.1	-59.0	-170.1	-163.6	58.8	32.7	-35.5
Cu-P-S-C	-177.8	-177.9	43.6	-53.0	-179.9	-178.8	-27.5
Cu-P-S-C	-23.4	-25.8	-40.9	44.8	31.3	34.7	-20.6
Cu-P-S-C	-	-	-55.1	-55.4	-	-	-
Cu-P-S-C	-	-	-40.5	-41.7	-	-	-
Cu-P-S-C	-	-	-176.5	-177.5	-	-	-

В тетрамерном комплексе (2.17) три-изо-пропилтритиофосфитные лиганды обладают значительной конформационной подвижностью, что приводит к большим значениям тепловых колебаний атомов в лигандах и их ротационной разупорядоченности, при этом молекулы лигандов имеют три различные конформации: *цис*, *гош*, *цис*, которая ранее не наблюдалась ни в одном из комплексов, и две типичные для тритиофосфитов формы с *гош* и *транс*-ориентацией алкилтиогрупп.

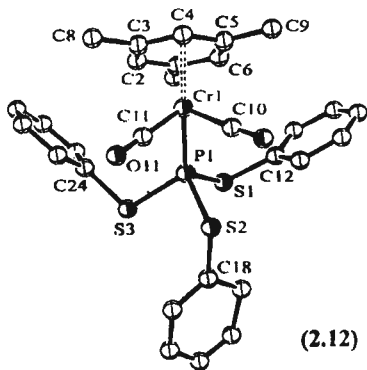
Следует заметить, что конформация лиганда в комплексе не всегда зависит от типа координации и от природы металла. Рассмотрим ряд комплексов трифенилтритиофосфита. Сам трифенилтритиофосфит (2.1) в кристалле имеет пропеллерную *гош*, *гош*, *гош*-конформацию. К началу наших работ была исследована структура двух комплексов трифенилтритиофосфита с карбонилами железа,^{8,9} в которых молекулы лиганда имели *гош*, *гош*, *транс*-конформацию фенилтиогрупп относительно связей Fe-P. В изученном нами комплексе с цимантроном $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{SPh})_3$ (2.11), в котором реализуется монодентатная координация марганца по атому фосфора, имеются две независимые молекулы с

⁸ Bin-Fang W., Han-Quan S., Xiu-Ying Y., Hiang H., Qi-Wang L., *J. Strukt. Chem. (Chinese)*, 1992, Vol. 11, P. 339.

⁹ Qi-Wang L., Bin-Fang W., Hiang H., Shu-Tang L., Xiu-Ying Y., *Acta Chim. Sinica (Chinese)*, 1992, Vol. 50, P. 778.

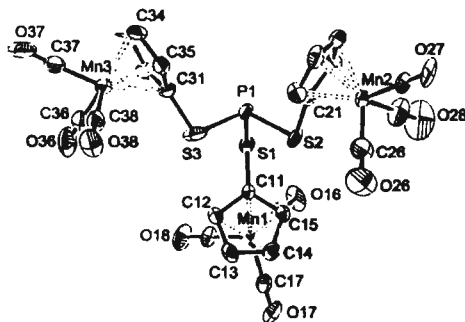
различной конформацией лиганда в асимметричной части ячейки. В одной из молекул лиганд сохраняет свою пропеллерную конформацию, которая реализуется для свободного трифенилтритиофосфита (2.1), а во второй одна из фенилтиогрупп принимает *транс*-ориентацию относительно связи фосфор - марганец.

Совсем другая конформация трифенилтритиофосфита наблюдается в его комплексе с мезитиленхромдикарбонилем (2.12). Ориентации фенильных групп вдоль всех трех P - S связей относительно направления P - Cr различны: *цис*, *гош* и *транс*. Такая асимметрия вероятно связана со стерическими факторами – взаимодействием с карбонильными заместителями и с мезитиленовым фрагментом, наличием короткого внутримолекулярного контакта O...S и межмолекулярных C-H...O взаимодействий.



Таким образом, в комплексах железа, в полусандвичевых комплексах Cr и Mn образование координационной связи P-металл, а также внутри- и межмолекулярные взаимодействия, в которых участвуют молекулы трифенилтритиофосфита, приводят к его конформационной неоднородности в кристалле и реализации трех различных конформаций, в то время как сам трифенилтритиофосфит (2.1) имеет в кристалле пропеллерную структуру.

Введение металлоорганических заместителей к атомам серы в тритиофосфитах так же, как и образование координационных связей с участием атома фосфора и серы, делает их строение в кристалле более многообразным.



В трицимантренилтритиофосфите (2.7) наблюдается необычная несимметричная конформация, в которой 3 одинаковых заместителя имеют различную ориентацию относительно НЭП атома фосфора: *цис*, *гош* и *транс*. Одной из причин реализации

необычной *цис*, *гош*, *транс*-формы в трицимантренилтритиофосфите может быть подвижность цимантренильных фрагментов. Для многих полусандвичевых комплексов карбониллов металлов в растворе наблюдается практически свободное вращение металл – циклопентадиенил. В кристалле это приводит к неэквивалентности трех цимантренильных заместителей и к большим параметрам тепловых колебаний атомов карбонильных групп. Кроме того, в кристаллах данного комплекса карбонильные группы участвуют в слабых межмолекулярных взаимодействиях типа C-H...O. Такие взаимодействия могут принципиально изменить конформацию молекул в кристаллах, хотя их энергия не превышает 1 ккал/моль.

В отличие от необычной структуры трицимантренилтритиофосфита, в кристалле молекула триферроценилтритиофосфита (2.5) имеет, как и органические тизоэфиры фосфористой кислоты, *гош*, *гош*, *транс*-конформацию. Соответствующий триферроценилтритиофосфат (2.6) кристаллизуется в симметричной пропеллерной конформации.

Таким образом, молекулы лигандов в комплексах, независимо от типа координации и природы металла, повышают свое конформационное многообразие по сравнению со свободными лигандами. Для тритиофосфитов в комплексах реализуются все конформации, характерные для них в растворах и газовой фазе, а также те конформации, которые ранее для свободных тритиофосфитов не наблюдались.

Геометрические последствия комплексообразования. Естественно, что конформационные изменения в молекулах лигандов являются наиболее заметными последствиями комплексообразования, а изменения валентных углов и, тем более, длин связей менее выражены. Эти изменения сильно зависят от типа координации и конформации лиганда. Так, в симметричных конформациях при монодентатной координации соответствующие геометрические параметры идентичны. В конформациях с различной ориентацией алкил- или фенилтио- групп вариации геометрических параметров отражают в основном стерические факторы, что особенно заметно на величинах валентных углов у атомов серы, фосфора и на величине угла металл-фосфор-сера (M-P-S). Так \angle M-P-S для атома серы, имеющего заместитель в *транс*-положении по отношению к атому металла во всех комплексах на 10-15° меньше углов M-P-S для атомов серы, имеющих *гош*-ориентированные заместители. Обратная зависимость наблюдается для

валентных углов у самих атомов серы, имеющих заместители с различной ориентацией относительно атома металла.

В таблице 2 приведены основные длины связей в бидентатных комплексах меди(I). Средние величины длин связей Cu-P 2.218 Å, а связи Cu-S 2.382 Å. В бидентатных комплексах образование связи Cu-S приводит к значительному (в среднем на 0.05 Å) удлинению ковалентной связи данного атома серы с фосфором (Табл. 2).

Таблица 2. Основные длины связей (Å) в бидентатных комплексах тритиофосфитов с галогенидами меди.

Комплекс	Cu - S1	Cu - P	P - S1*	P - S2	P - S3
CuCl·P(SEt) ₃ (2.13)	2.392(1)	2.208(1)	2.128(2)	2.086(2)	2.074(2)
CuBr·P(SEt) ₃ (2.13)	2.385(1)	2.224(1)	2.126(1)	2.074(1)	2.089(1)
CuBr·P(SPr) ₃ (2.14)**	2.387(5)	2.199(7)	2.128(7)	2.072(9)	2.090(9)
	2.407(7)	2.215(6)	2.117(8)	2.099(9)	2.067(9)
CuBr·P(SeEt) ₃ (2.15)**	2.394(7)	2.192(7)	2.141(9)	2.065(9)	2.068(9)
	2.409(7)	2.231(7)	2.116(9)	2.084(9)	2.037(9)
CuSCN·P(SPr) ₃ (2.16)	2.370(1)	2.240(1)	2.131(2)	2.074(2)	2.092(2)
CuBr·P(SeEt) ₂ NEt ₂ (2.19)	-	2.219(3)	-	2.111(4)	2.101(3)
	2.349(2)	2.196(2)	2.156(3)	2.100(3)	-
Средние значения	2.382	2.218	2.135	2.084	

* - атом S1 участвует в координационной связи с Cu

** - параметры даны для двух независимых молекул

Что касается связей P-S в монодентатных комплексах, то их длина главным образом зависит от природы металла. Так, в серии комплексов трифенилтритиофосфита с различными 3d-металлами Cu — Fe — Mn — Cr средняя длина связи P-S меняется в пределах 2.110(2) — 2.108(3) — 2.132(3) — 2.151(1) Å, отражая способность металла к обратному донированию электронной плотности на σ*(P-S) орбитали.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные в работе соединения были синтезированы в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН под руководством проф. В.А. Альфонсова, проф. Э.С. Батыевой, к.х.н. Л.И. Куршевой, проф. М.А. Пудовика, проф. О.Г. Синяшина; в

Казанском государственном университете под руководством проф. Е.Н. Климовицкого, проф. Н.А. Полежаевой, проф. Г.А. Чмутьевой; в Казанском государственном медицинском университете под руководством проф. В.В. Племенкова; в Казанском технологическом университете под руководством д.х.н. Ф.И. Гусейнова.

Съемка экспериментальных данных проводилась на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Enraf-Nonius CAD-4" по стандартным методикам с использованием комплексов программ SDP и MOLEN на компьютерах PDP/11-23 и AlphaStation 200. В диссертации приведены основные кристаллографические параметры для исследованных соединений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено рентгеноструктурное исследование более 50 фосфор- и серосодержащих соединений и проанализированы 1,4-короткие внутримолекулярные невалентные S/P...E (E = O, P, N, S) контакты с участием атомов серы и фосфора, их причины и влияние на геометрию и конформации молекул, в зависимости от валентности и координации гетероатомов, заместителей при них и атома E, с которым наблюдается короткий контакт.

1.1. Установлено, что в рассмотренной серии соединений 1,4-невалентные короткие контакты с участием тиольного или тионного атома серы и четырехкоординированного атома фосфора являются следствием разнообразных факторов – межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, комплексообразования, конформационной жесткости фрагментов, в которые входят атомы фосфора и серы. При этом укороченные расстояния P...S и направленность P...S контактов определяются геометрией этих фрагментов, меняются в узких пределах, а наблюдаемые искажения геометрии фрагментов свидетельствуют о преобладании отталкивания между атомами фосфора и серы. В случае конкуренции взаимодействий серы с несколькими гетероатомами (P, N, Si) в одной и той же конформационно подвижной молекуле преобладающими являются 1,4-короткие контакты атома серы с атомами азота или кремния.

- 1.2. В соединениях, в которых возможны S...O 1,4-короткие невалентные контакты между атомом серы и карбонильным или эфирным атомом кислорода. S...O взаимодействие не является фактором, определяющим конформацию фрагмента, в который входят атомы кислорода и серы, хотя слабое аттрактивное взаимодействие существует. Определяющими конформацию факторами являются классические эффекты: либо склонность к заслонению двойной C=O и ординарной X-S (X=C, S, N) связей, либо тенденция электроотрицательных заместителей во фрагменте X-C-C-Y находиться в *gauche*-положении, либо жесткость геометрии молекулы, в частности циклических фрагментов, либо образование межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Направленность 1,4 S...O и расстояния между двумя атомами определяются геометрией 4-х атомных фрагментов и не зависят от координации атома серы.
2. Проведены квантово-химические расчеты методом DFT 2,2'-битиофена его моно- и дизамещенных метоксипроизводных и выполнено прецизионное низкотемпературное рентгеноструктурное исследование 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена. а также проведен топологический анализ распределения его электронной плотности в рамках теории Р. Бэйдера.
- 2.1. Установлено, что в отличие от 1,4-невалентных S...O контактов, 1,5 S...O невалентные взаимодействия играют определяющую роль в реализации планарной структуры метоксизамещенных битиофеновых производных.
- 2.2. Показано, что в кристалле молекулы 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена упакованы в стопки, при этом каждая молекула участвует в межмолекулярном S...S взаимодействии с молекулами из соседних стопок, образуя мостик электронной плотности, характерный для органических проводников.
3. Впервые исследованы координационные свойства тиозфиров кислот трехвалентного фосфора (ТКТФ) и установлены закономерности строения нового класса их комплексов с переходными металлами. Установлено, что координационные свойства ТКТФ принципиально отличаются от свойств их аналогов, содержащих Р-О и Р-N связи. Исследовано влияние образования координационных связей на геометрию и конформации лигандов.

- 3.1. Установлено, что в отличие от фосфитов и амидофосфитов, лиганды, содержащие P-S связи, могут проявлять различные типы координации в комплексах с переходными металлами в зависимости от природы металла, заместителей у атома серы в лиганде и от условий получения кристалла: монодентатную координацию с образованием координационной связи фосфор – металл; бидентатную координацию с участием, кроме атома фосфора, второго донорного атома – серы – в координации с металлами; тридентатную координацию с участием атома фосфора и двух атомов серы в координации с металлами, а также нескольких типов координации одновременно в одном комплексе.
- 3.2. Установлено, что триалкилтритиофосфиты с нормальными алкильными заместителями образуют с галогенидами меди бидентатные комплексы полимерного строения. Увеличение длины цепи алкильного заместителя не влияет на тип координации в комплексе, но приводит к усложнению мономерного звена полимера за счет появления конформационной неоднородности лиганда в кристалле. Комплексы галогенидов и роданида меди(I) имеют сходное строение.
- 3.3. Увеличение объема алкильных заместителей при атомах серы в молекуле лиганда приводит либо к реализации монодентатной координации в комплексах галогенидов меди с образованием единственной связи P-Cu, либо к образованию кластеров различного состава, в которых наблюдаются вторичные связи Cu...Cu, вследствие ненасыщенности координационной сферы атома меди, связанного координационной связью с серой.
- 3.4. Установлено, что молекулы тритиофосфитных лигандов в комплексах переходных металлов, независимо от способа координации и природы металла, имеют большее конформационное многообразие, по сравнению с молекулами некоординированных ТКТФ. Для тритиофосфитов в комплексах переходных металлов в кристаллической фазе реализуются все конформации, характерные для "свободных" тритиофосфитов в газе и растворах, а также те, которые ранее для них не наблюдались.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Монография:

Наумов В. А., Катаева О. Н. Молекулярное строение органических соединений кислорода и серы в газовой фазе – М.: Наука, 1990. – 192 с.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Наумов В.А., Катаева О.Н., Синяшин О.Г. Молекулярное строение метилтиодихлорфосфита и метилтиодибромфосфита // Журн. структ. химии. – 1984 – Т. 25, № 3. – С. 79 – 84.
1. Катаева О.Н., Наумов В.А. Повторное исследование молекулярной структуры триметилтритиофосфита методом газовой электронографии // Журн. структ. химии. – 1987.- Т. 28, № 5. – С. 153-155.
2. Литвинов И.А., Катаева О.Н., Шарафутдинова Д.Р., Тейтельбаум Б.Я. Молекулярная и кристаллическая структура 1,3,10,12-тетраокса-6,7,15,16-тетратиациклооктадекана, выделенного из циклического олигомера. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1988. - № 2. - С.338-340.
3. Артемова Н.П., Бикбулатова Г.Ш., Племенков В.В., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А. Реакции окисей 3-карена с солями изотиуриония. Синтез и молекулярная структура 4-алкилтио- и 4-алкилсульфонилкаранолов-3 // Журн. общ. химии. - 1989. - Т.59, вып. 12. - С.2718-2724.
4. Никитина Л.Е., Племенков В.В., Чернов А.Н., Литвинов И.А., Катаева О.Н. Катализируемое кислотами Льюиса присоединение дисульфидов к 3-карену // Журн. общ. химии. – 1990. – Т. 60, вып. 10. – С.2303-2308.
5. Казакова Э.Х., Давлетишина Г.Р., Верещагин А.Н., Катаева О.Н., Литвинов И.А. Конформационное исследование α -метилтиозамещенных ацетона, циклогексанона и каранона-4 // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1990. - № 7. - С.1563-1569.
6. Мукменева Н.А., Черезова Е.Н., Черкасова О.А., Кадырова В.Х., Ильясов А.В., Латыпов Ш.К., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А. Синтез и структура (4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензил)бензтиазолтиона-2 // Журн. орг. химии. - 1990. - Т.26, № 12. - С.2493-2497.
7. Катаева О.Н., Литвинов И.А., Наумов В.А., Полозов А.М., Полежаева Н.А. Р-Н внедрение карбенов. III. Строение продуктов термokatалитического взаимодействия 2-диазо-1,3-дифенил-1,3-пропандиона с диметилфосфитом:

- диметил-(1,3-диокса-1,3-дифенил)-2-припилфосфоната и 2-(N-диметоксифосфорилгидразон)-1,3-дифенилпропантриона-1,2,3 // Журн. общ. химии. - 1990. - Т.60, вып. 5. - С.555-563.
8. Пудовик А.Н., Хайруллин В.К., Камалов Р.М., Васянина М.А., Литвинов И.А., Катаева О.Н. Синтез некоторых замещенных 1,3-тиазолинов и 1,3-тиазолидинов // Журн. общ. химии. - 1990. - Т.60, вып. 8. - С.1700-1706.
 9. Катаева О.Н., Литвинов И.А., Наумов В.А., Камалов Р.М. Молекулярная структура О,О-диметил-(N,N'-дифенилформамидинил)фосфоната, О-метил-(N,N'-дифенилформамидинил)фосфоната и его сольвата с трифторуксусной кислотой // Журн. общ. химии. - 1990. - Т.60, вып. 4. - С.789-796.
 10. Артемова Н.П., Бикбулатова Г.Ш., Племенков В.В., Наумов В.А., Катаева О.Н. Синтез сульфидных производных каранового ряда реакциями окисей 3-карена с функциональными меркаптанами // Химия природных соединений. - 1991. - № 2. - С. 193-198.
 11. Камалов Р.М., Макаров Г.М., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Пудовик М.А., Черкасов Р. А. Синтез цанамидов, содержащих фенотиазиновый фрагмент, их реакции с диалкилдитиофосфорными кислотами // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1991. - № 2. - С. 451-460.
 12. Камалов Р.М., Макаров Г.М., Катаева О.Н., Мусин Р.З., Литвинов И.А., Аль-Акра Х., Пудовик М.А. Реакции роданопроизводных фенотиазина с диалкилдитиофосфорными кислотами // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1991. - № 2. - С. 460-467.
 13. Литвинов И.А., Зуев М.Б., Катаева О.Н., Наумов В.А. Исследование молекулярной структуры смешанных ангидридов тиокислот трехвалентного фосфора // Журн. общ. химии. - 1991. - Т.61, вып. 5. - С.1120-1130.
 14. Куршева Л.И., Катаева О.Н., Литвинов И.А., Наумов В.А. Молекулярное строение ряда эпокисульфоланов и продуктов их взаимодействия с азидом натрия // Журн. структ. химии. - 1992. - Т.33, №.1. - С.145-150.
 15. Казакова Э.Х., Давлетшина Г.Р., Катаева О.Н., Литвинов И.А., Вульфсон С.Г. Конформационные исследования феноксициклогексана-2, р-Cl и р-NO₂-феноксициклогексана-2 методом молекулярной механики. Рентгеноструктурный анализ р-NO₂-феноксициклогексана-2 // Изв. АН. Сер. хим. - 1992. - № 6. - С.1359-1364.
 16. А. с. SU 1616105 А1. 2-Трифенилфосфорандиилацетилбензимидазолия хлорид, обладающий противовирусной активностью, и способ его получения

- // Мухина В.П., Левин Я.А., Гильманова Г.А., Поздеев О.К., Шумилова Т.Н., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А. (СССР). – 1990. – 8 с.
17. Мамедов В.А., Литвинов И.А., Ефремов Ю.Я., Ризванов И.Х., Катаева О.Н., Антохина Л.А., Нуретдинов И.А. О конденсации метилового эфира 2-гидразина-5-фенилтиазолкарбоновой кислоты с пентан-2,4-дионом // Журн. орг. химии. - 1993. - Т.29, вып. 5. - С.1042-1050.
 18. Сахибуллина В.Г., Полежаева Н.А., Багаутдинова Д.А., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А., Арбузов Б.А. Синтез и молекулярная структура 1,6-диметил-5-дизопропоксифосфорилпиримидин-2,4-диола // Журн. общ. химии. - 1993. - Т.63, вып. 11. - С.2418-2421.
 19. Батыева Э.С., Куршева Л.И., Катаева О.Н., Литвинов И.А., Синяшин О.Г. Комплексы триэтилтритиофосфита с галогенидами меди // Журн. общ. химии. -1993. - Т.63, вып. 1. - С.225-226.
 20. Федотова Н.Р., Литвинов И.А., Катаева О.Н. Синтез N-хлорацетил-N'-арилсульфонилмочевин и кристаллическая структура N-хлорацетил-N'-(4-метилфенилсульфонил)мочевины // Изв. АН. Сер. хим. - 1994. - № 10. - С.1786-1788.
 21. Синяшин О.Г., Горшунов И.Ю., Милюков В.А., Батыева Э.С., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Гинзбург А.П., Соколов В.И. Синтез и рентгеноструктурное исследование комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{SR})_3$ ($\text{R}=\text{Pr}^i, \text{Ph}$) // Изв. АН. Сер. хим. - 1994. - № 6. - С.1116-1119.
 22. Polozov A.M., Kataeva O.N., Litvinov I.A. Phosphorus-Stabilized Nonplanar Enol Tautomer of Pentane-2,4-dione // J. Org. Chem. – 1994. - Vol. 59, № 6. – P. 1572-1573.
 23. Polozov A.M., Gainullin R.M., Litvinov I.A., Khotinen A.V., Kataeva O.N., Stolov A.A., Yarkova E.G., Klimovitskii E.N. The non-planarity of the enol tautomer of phosphorus-substituted pentane-2,4-dione. Influence on hydrogen bonding strength, enol content and enthalpic stabilization // J.Mol.Struct. – 1994. – Vol. 324. – P. 261-268.
 24. Kataeva O.N., Litvinov I.A., Naumov V.A., Kursheva L.I., Batyeva E.S. A New Type of Coordination in Copper(I) Complexes with Trivalent Phosphorus Compounds Containing Phosphorus-Sulfur Bonds // Inorg.Chem. - 1995. - Vol. 34, N. 21. - P. 5171-5174.
 25. Polozov A.M., Litvinov I.A., Kataeva O.N., Stolov A.A., Yarkova E.G., Khotinen A.V., Klimovitskii E.N. Dioxaphosphorinane chair to half-chair conversion caused

- by cis- to trans-enol transformation of the β -ketoester substituent // J Mol Struct. - 1995, - Vol. 356, N 2. - 125-130.
26. Федюнина И.В., Племенков В.В., Никитина Л.Е., Литвинов И.А., Катаева О.Н. Синтез сульфидных производных каранового ряда реакциями тиоокисей 3-карена с функциональными меркаптанами // Химия природных соединений. - 1995. - № 4. - С.576-580.
 27. Альфонсов В.А., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Пудовик Д.А., Кацюба С.А. Молекулярная структура трис(ди-*изо*-пропилдитиофосфат)фосфита и трифенилтрифосфита // Журн. общ. химии - 1995. - Т.65, вып. 7. - С. 1129-1133.
 28. Альфонсов В.А., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Пудовик Д.А., Кацюба С.А. Молекулярная структура (диэтилдитиокарбамоил)дифенилтио-фосфината // Изв. АН. Сер. Хим. - 1995. - № 10. - С.1978-1980.
 29. Kataeva O.N., Litvinov I.A., Naumov V.A. Molecular Structure of Eight-Membered Heterocyclic Compounds in Crystalline Phase. // 15 International Congress of Heterocyclic Chemistry: Abstracts. August 1-6, 1995. – Taipei, 1995. P. P02-197.
 30. Alfonsov V.A., Litvinov I.A., Kataeva O.N., Katsyuba S.A., Pudovik D.A. Conformationally Controlled short Contacts of Phosphorus. Does Phosphorus participate in Hypervalent Bonds? // XIII International Conference on Phosphorus Chemistry — IPCP: Abstracts. July 16-21, 1995. - Jerusalem, Israel, 1995. P. 46.
 31. Kataeva O.N., Litvinov I.A., Katsyuba S.A., Pudovik D.A., Alfonsov V.A. Thionic Sulfur — affinity to participate in noncovalent intramolecular interactions // 17 International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts. July 7-12, 1996. - Tsukuba, Japan, 1996. P. 202.
 32. Litvinov I.A., Kataeva O.N. Study of Stereoelectronic Interactions in the Molecules of Organophosphorus Compounds by X-Ray Crystal Structure Analysis // XI International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds (ICCP-C-XI): Abstracts. September 8-13, 1996. - Kazan, Russia, 1996. P.55.
 33. Забиров Н.Г., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Кашеваров С.В., Соколов Ф.Д., Черкасов Р.А. Молекулярная и кристаллическая структура комплекса $[C_6H_5C(S)NP(S)(OC_3H_7\text{-}iso)_2]Pd$ // Журн. общ. химии. - 1998. - Т.68, вып. 9. - С.1476-1478.
 34. Литвинов И.А., Катаева О.Н., Тимошева Н.В., Тимошева А.П. Молекулярная и кристаллическая структура 2-фенил-2-тио-6-трет-бутил-1,3,6,2-

- диоксазафосфоцина и комплекса 2-фенил-6-трет-бутил-1,3,6,2-диоксазафосфоцина с пентакарбонилем хрома // Журн. общ. химии. - 1998. - Т.68, вып. 10. - С.1669-1673.
35. Лодочникова О.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В., Литвинов И.А., Катаева О.Н. 2,2-Диметил-3,10-эпоксибикло[2.2.1]гептан. Синтез, структура и продукты раскрытия эпоксидного цикла // Журн. общ. химии – 1998. – Т. 68, вып. 11. – С. 1822-1825.
 36. Катаева О.Н., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Куршева Л.И. Новый тип координации в комплексах меди с лигандами, содержащими Р-S связь // I Национальная Кристаллохимическая Конференция: Тезисы докладов конф. 24-29 мая 1998. - Черногловка, 1998. Ч.1. С.27.
 37. Kataeva O.N., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Intramolecular Interactions and Molecular Structure of Medium-Size Heterocyclic Compounds. // V International Conference on Heteroatom Chemistry: Abstracts. 6-10 Jul. 1998. - London, Ontario, Canada, 1998. P. M-C 15.00.
 38. Litvinov I.A., Gubaidullin A.T., Kataeva O.N. Spatial Structure Heterocyclic Organoelement Compounds Determined by X-Ray Diffraction. Interpretation Model Based on Hyperconjugative Interactions // XIV . International Conference on Phosphorus Chemistry. Abstracts: July 12-17, 1998. - Cincinnati, Ohio, 1998. P. LM5-2.
 39. Kataeva O.N., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Kursheva L.I., Batyeva E.S., Sinyashin O.G. Competitive Coordination of Metals by Phosphorus and Sulfur in Complexes with Polydentate Ligands, Containing P(III)-S Bonds // XIV . International Conference on Phosphorus Chemistry: Abstracts. July 12-17, 1998. - Cincinnati, Ohio, 1998. P.LF3-5.
 40. Alfonsov V.A., Litvinov I.A., Kataeva O.N., Katsyuba S.A., Dimukhametov M.N., Bredikhin A.A., Davletbaev R.A. New Type of Molecular Propellers with Acyclic Blades Stabilized by Phosphorus Atropisomerism. // XIV . International Conference on Phosphorus Chemistry: Abstracts. July 12-17, 1998. - Cincinnati, Ohio, 1998. P.LF3-8.
 41. Kursheva L.I., Il'in A.M., Batyeva E.S., Litvinov I.A., Kataeva O.N., Gubaidullin A.T. Novel Copper(I) Trialkylthiophosphite Complexes // XIV . International Conference on Phosphorus Chemistry: Abstracts. July 12-17, 1998. - Cincinnati, Ohio, 1998. P.117.

42. Лодочникова О.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В., Катаева О.Н., Литвинов И.А., Анполонова С.А. Реакции 2,2-диметил-3-этилиденнорборнана с серосодержащими реагентами // Журн. орг. химии – 1999. – Т. 35, вып. 2. – С. 248-252.
43. Kursheva L.I., Il'in A.M., Batyeva E.S., Litvinov I.A., Kataeva O.N., Gubaidullin A.T. Novel Copper(I) Trialkyl Trithiophosphite Complexes // Phosphorus, Sulfur and Silicon 1999. - Vol. 147. - P. 187.
44. Kataeva O.N., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Kursheva L.I., Batyeva E.S., Sinyashin O.G. Competitive Coordination of Metals by Phosphorus and Sulfur in Complexes with Polydentate Ligands Containing P(III)-S Bonds // Phosphorus, Sulfur and Silicon – 1999. - Vol. 144-146. - P. 733-736
45. Alfonsov V.A., Litvinov I.A., Kataeva O.N., Katsyuba S.A., Dimukhametov M.N., Davletbaev N.M., and Bredikhin A.A. New Type of Molecular Propellers with Acyclic Blades Stabilised by Phosphorus Atropisomerism // Phosphorus, Sulfur and Silicon – 1999. - Vol. 144-146. - P. 737-740.
46. Litvinov I.A., Gubaidullin A.T. and Kataeva O.N. Spatial Structure of Heterocyclic Organoelement Compounds Determined by X-Ray Diffraction. Interpretation Model Based on Hyperconjugative Interactions // Phosphorus, Sulfur and Silicon – 1999. - Vol. 144-146.- P. 81-84.
47. Kataeva O.N., Gubaidullin A.T., Krivolapov D.B., Litvinov I.A. Trithiophosphites – conformational flexibility and coordination properties // XVIII IUCr Congress and General Assembly: Abstracts. 4-13 August 1999. - Glasgow, Scotland, 1999. P.414.
48. Litvinov I.A., Gubaidullin A.T., Kataeva O.N. Interpretation model of the structural X-Ray results based on hyperconjugative interactions. // XVIII IUCr Congress and General Assembly: Abstracts. 4-13 August 1999. - Glasgow, Scotland, 1999. P.430.
49. Катаева О.Н., Губайдуллин А.Т., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А., Куршева Л.И., Милюков В.А., Синяшин О.Г. Конформационная подвижность тиозфиров трехвалентного фосфора в комплексах с переходными металлами // Юбилейная сессия “Горизонты органической и элементоорганической химии”. “VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии”:

- Тезисы устных сообщений. 6-11 сентября. 1999. - Москва, 1999. Т. I. L43. С. 65.
50. Куршева Л.И., Ильин А.М., Катаева О.Н., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Кашуба С.А., Батыева Э.С. Сера как конкурирующий реакционный центр в комплексах с трифосфитными лигандами // XX Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы: Тезисы докладов. 18-23 октября 1999. -- Казань, 1999. С. У14.
 51. Палей Р.В., Племенков В.В., Лодочникова О.А., Катаева О.Н., Литвинов И.А. Синтез сульфидов азуленового ряда реакциями хамазулена с сульфенилхлоридами // Журн. орг. химии. - 2000. - Т.36, вып. 12. - С.1772-1775.
 52. Milyukov V. A., Zverev A. V., Podlesnov S. M., Krivolapov D. B., Litvinov I. A., Gubaidullin A. T., Kataeva O. N., Ginzburg A. G., Sinyashin O. G. Novel organometallic derivatives of thioesters of the trivalent phosphorus acids. Synthesis and structure. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2000. - N 1. – P. 225-228.
 53. Милюков В.А., Зверев А.В., Подлеснов С.М., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Катаева О.Н., Гинзбург А.Г., Синяшин О.Г. Синтез и структура новых ареновых комплексов хрома, содержащих в качестве лиганда полные тиозфиры фосфористой кислоты // Журн. общ. химии - 2000. - Т.70, вып. 5. - С.748-753.
 54. Kataeva O. N., Krivolapov D. B., Gubaidullin A. T., Litvinov I. A., Kursheva L. I., Katsyuba S. A. Conformations and coordination properties of trialkyltrithiophosphites in copper(I) complexes // J. Mol. Struct. – 2000. - Vol. 554, N. 2-3. - P. 127-140.
 55. Kursheva L.I., Batyeva E.S., Il'in A.M., Kataeva O.N., Litvinov I.A., Gubaidullin A.T., Katsyuba S.A. Novel Tetrameric Complexes of Copper(I) Bromide of Cubane-like and Step-like Structure // Международная конференция «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия» (III Разуваевские Чтения): Тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2000. С. 92.
 56. Kataeva O.N., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Kursheva L.I., Batyeva E.S., Milyukov V.A., Sinyashin O.G. Structural Multiformality of the Transition Metal Complexes with the P, S – containing Ligands // Международная конференция «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия» (III Разуваевские Чтения): Тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2000. С. 74.

57. Kursheva L.I., Batyeva E.S., Il'in A.M., Kataeva O.N., Litvinov I.A., Gubaidullin A.T., Katsyuba S.A. Sulfur as a Competitive Reaction Centre in Thiophosphite Ligands // 19 th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. The Millenium Sulfur Meeting: Abstracts. 25-30 June, 2000 – Sheffield, UK, 2000. P. PP10.

Kursheva

Издательство «Экоцентр»
Без объявл. – 2001
Лицензия № 0307 от 8.06.2000

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.
Бумага офсет № 1. Формат 60*84 1/16
Объем 2,9 п.л. Тираж 100 экз. Заказ АР-4.

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр».
г. Казань, ул. К. Маркса, 70.

200